

DOCKET NO.: 258317US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Norio MIYAURA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/02569

INTERNATIONAL FILING DATE: March 5, 2003

FOR: PRODUCTION PROCESS OF A HETEROARYL BORON COMPOUND USING AN  
IRIDIUM CATALYST

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-061044	06 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/02569. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/505460 #2

PCT/JP03/02569

日本国特許庁

02 SEP 2004

JAPAN PATENT OFFICE

03.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 6日

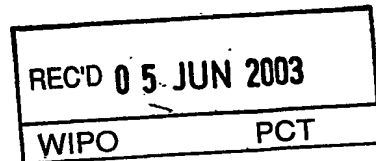
出願番号

Application Number:

特願2002-061044

[ST.10/C]:

[JP2002-061044]



出願人

Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

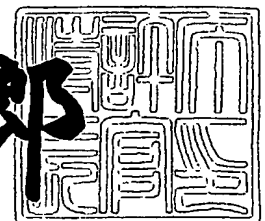
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3035751

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140210000

【提出日】 平成14年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07F 5/02

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北 1 3 条西 8 丁目

【氏名】 宮浦 憲夫

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北 1 3 条西 8 丁目

【氏名】 石山 竜生

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

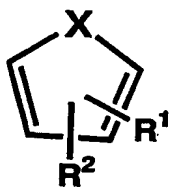
【書類名】 明細書

【発明の名称】 イリジウム触媒を用いたヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

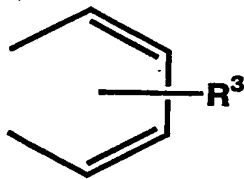
【化 1】



(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、置換基を有しても良いイミノ基を意味する。  
 $R^1$ 及び $R^2$ は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルキル基、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化 $C_{1-8}$ アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$ アシル基、 $C_{1-8}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、隣接する $R^1$ 及び $R^2$ は下記一般式 (II)

【化 2】

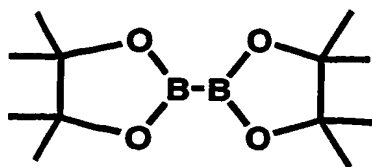


(II)

(式中、 $R^3$ は水素原子、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルキル基、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン $C_{1-8}$ 化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$ アシル基、 $C_{1-8}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。)を意味する)で表される芳香族

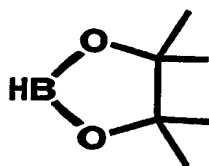
複素環化合物と下記一般式 (III) または (IV)

【化 3】



(III)

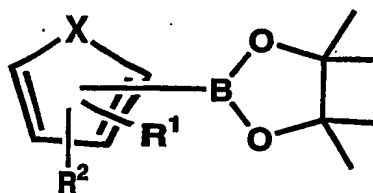
【化 4】



(IV)

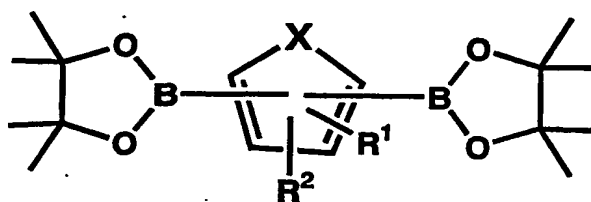
で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V) または (VI)

【化 5】



(V)

【化 6】

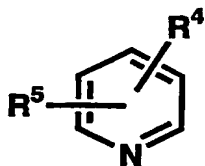


(VI)

で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法。

【請求項 2】 下記一般式 (VII)

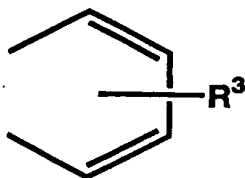
【化 7】



(VII)

(式中、 $R^4$  及び  $R^5$  は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化  $C_{1-8}$  アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、隣接する  $R^4$  及び  $R^5$  は下記一般式 (II)

【化 8】

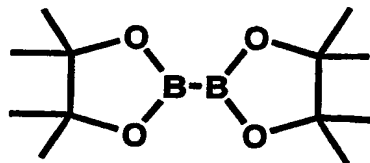


(II)

(式中、 $R^3$  は水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分

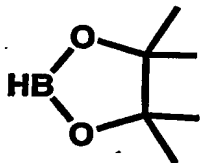
岐状の $C_{1-8}$ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン $C_{1-8}$ 化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$ アシル基、 $C_{1-8}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。)を意味する。)で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (I I I) または (I V)

【化 9】



(I I I)

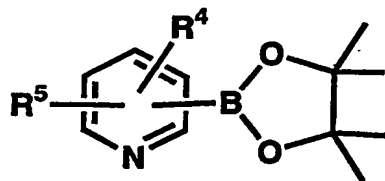
【化 10】



(I V)

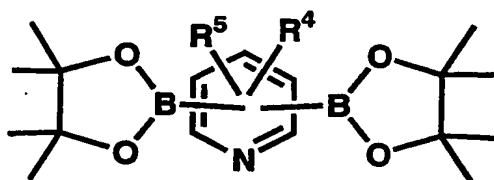
で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V I I I) または (I X)

【化 11】



(V I I I)

【化 1 2】



(IX)

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$  は前記と同様) で表されるヘテロアリアル型ホウ素化合物の製造方法。

【請求項 3】 イリジウム含有触媒が下記一般式 (X)

【化 1 3】



(X)

(式中、A は塩素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、水酸基または、置換基を有してもよいフェニルオキシ基を意味し、B は 1, 5-シクロオクタジエン、または 1-シクロオクテンを意味し、n は 1 または 2 を意味する。) である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 イリジウム含有触媒の A がメトキシ基であり、B が 1, 5-シクロオクタジエンであり、n が 1 である請求項 3 記載の製造方法。

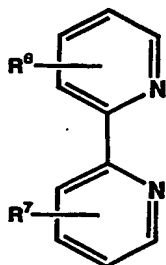
【請求項 5】 イリジウム含有触媒の A が塩素原子であり、B が 1, 5-シクロオクタジエンであり、n が 1 である請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 6】 イリジウム含有触媒の A が塩素原子であり、B が 1-シクロオクテンであり、n が 2 である請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 7】 配位子が下記一般式 (XI)



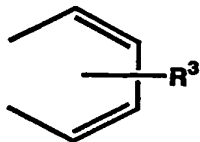
【化 14】



(X I)

(式中、 $R^6$  及び  $R^7$  は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化  $C_{1-8}$  アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、6位及び6' 位に置換された  $R^6$  及び  $R^7$  は下記一般式 (I I)

【化 15】



(I I)

(式中、 $R^3$  は水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン  $C_{1-8}$  化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。) を意味する。) である請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項記載の製造方法。

【請求項 8】 配位子が 2, 2' -ビピリジンである請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 配位子が 4,4' -ジ-tert-ブチル-2,2' -ビピリジンであ

る請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 10】 反応を溶媒存在下で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項記載の製造方法。

【請求項 11】 溶媒が炭化水素である請求項 10 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はイリジウム含有触媒を利用した芳香族複素環ホウ素化合物の製造法に関する。本発明により製造された芳香族複素環ホウ素化合物は、医薬品中間体に有用であるピナール誘導体類を製造する際に、反応基質として用いることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、芳香族系炭化水素をホウ素化する方法は種々提案されている。例えば、(1) ハロゲン化アリールまたはアリールトリフラートとピナコールジボロンを利用する方法 (P.Rocca et al., J.Org.Chem., 58, 7832 (1993))、(2) 芳香環をリチオ化した後、ホウ酸エステルと反応させる方法 (V.Snieckus, Chem.Rev., 90, 879 (1990))、(3) ハロゲン化アリールをマグネシウムと反応させた後、ホウ酸エステルと反応させる方法 (A.R.Martin, Y.Yang, Acta.Chem.Scand., 47, 221 (1993)) などのベンゼン環をリチオ化、ハロゲン化またはトリフラートとしてからホウ素化する方法が知られている。

【0003】

また、ベンゼン環を直接ホウ素化する例としては、(4) ハロゲン化ホウ素を利用する方法 (T.R.Kelly et al., Tetrahedron Lett., 35, 7621 (1994)、P.D.Hobbs et al., J.Chem.Soc.Chem.Comm., 923 (1996) T.R.Hoye, M.Chen, J.Org.Chem., 61, 7940 (1996))、(5) Ir 系の触媒を用いた方法 (Iverson, C.N.; Smith, M.R., I I I .J.Am.Chem.Soc, 121, 7696 (1999))、(6) Re 系触媒を用いた方法 (Chen, H.; Hartwig, J.F. Angew.Chem.Int.Ed., 38, 3391 (1999)) (7) Rh 系触媒を用いた方法 (Chen, H.; Hartwig, J.F. Science, 287, 1995. (2000))

Cho, J.-Y.; Iverson, C.N.; Smith, M.R., *I I I .J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12868, (2000)  
 Tse, M.K.; Cho, J.-Y.; Smith, M.R., *I I I .Org. Lett.*, 3, 2831, (2001) Shimada, S.;  
 Batsanov, A.S.; Howard, J.A.K.; Marder, T.B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2168 (2001))  
 (8) Ir系触媒を用いた方法 (Cho, J.-Y.; Tse, M.K.; Holmes, Science, 295, 305 (2002) Ishiyama, T.; Takagi, J.; Ishida, K.; Miyaura, N.; Anastasi, N.R.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 390 (2002)) などが知られている。

## 【0004】

しかしながら、芳香族系複素環化合物のホウ素化反応例は少なく、(9) 酢酸水銀をインドールに作用させた後、ボランと反応させ、さらに加水分解する方法 (K. Kamiyama, T. Watanabe, M. Uemura *J. Org. Chem.*, 61, 1375 (1996)) などが知られているだけである。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

前記のように芳香環のホウ素化としては(1)～(9)の方法が知られているが、これら従来技術には以下の欠点がある。(1)～(3)の方法はベンゼン環のリチオ化、ハロゲン化またはトリフラート化を行うため工程数が多く、工業生産には問題がある。さらに(1)は使用するジボロンの2つのホウ素のうち1つしか使用されず、不経済であり、(2)及び(3)は反応性の高い中間体を経由するため使用する基質の官能基に著しい制限を受ける。(4)は反応条件が過酷であり、収率も低く、また、官能基を有した基質では異性体が生成するといった欠点がある。(5)～(7)では触媒の入手が困難であり、過酷な反応条件を必要とするといった問題点を有する。(8)ではベンゼン環のホウ素化を高収率で且つ一段階で行える方法も見られるが、芳香族複素環への応用例は知られていない。複素環へのホウ素化の適用である(9)はインドールに有害な酢酸水銀を作用させた後、毒性及び爆発等の危険性が高いボランを反応させるといった欠点がある。このような状況から、上記問題点を克服した新規な芳香族複素環のホウ素化反応の出現が望まれていた。

## 【0006】

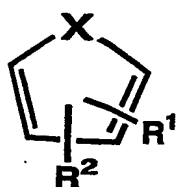
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、新規な芳香族複素環化合物のホウ素化を開発し、調製が容易なイリジウム含有触媒とピピリジン誘導体を配位子とし、緩和な条件で収率良く反応が進行し、副生成物が少なく、芳香族複素環化合物を一段階でモノ及び／またはジホウ素化可能な極めて有用な芳香族複素環ホウ素化合物の製造方法を確立し本発明に到達した。

【0007】

すなわち本発明の第1は、下記一般式(I)

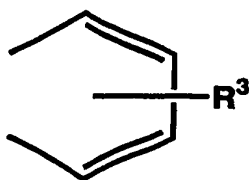
【化16】



(I)

(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、置換基を有しても良いイミノ基を意味する。  
 $R^1$ 及び $R^2$ は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルキル基、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化 $C_{1-8}$ アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$ アシル基、 $C_{1-8}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、隣接する $R^1$ 及び $R^2$ は下記一般式(II)

【化17】

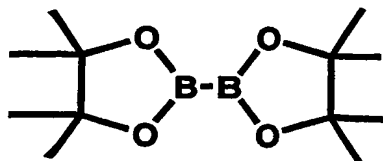


(II)

(式中、 $R^3$ は水素原子、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルキル基、直鎖または分岐状の $C_{1-8}$ アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン $C_{1-8}$ 化アルキル基

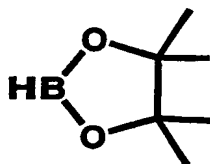
、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$ アシル基、 $C_{1-8}$ アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。)を意味する)で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (III) または (IV)

【化18】



(III)

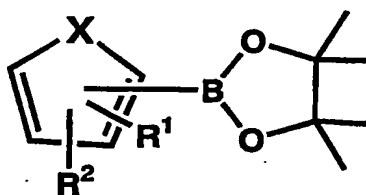
【化19】



(IV)

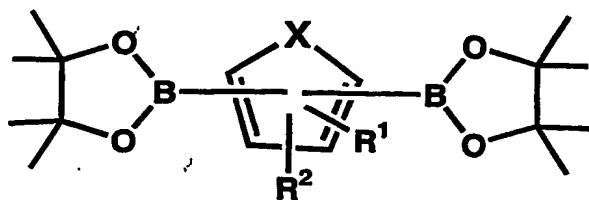
で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V) または (VI)

【化20】



(V)

【化 2 1】



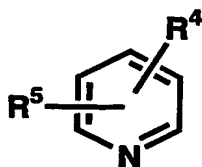
(V I)

で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法に関する。

【0008】

本発明の第2は、下記一般式 (V I I)

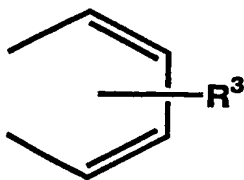
【化 2 2】



(V I I)

(式中、 $R^4$  及び  $R^5$  は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化  $C_{1-8}$  アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、隣接する  $R^4$  及び  $R^5$  は下記一般式 (I I)

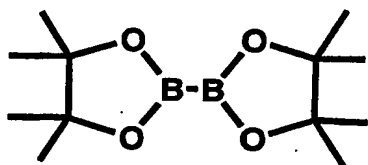
【化 2 3】



(I I)

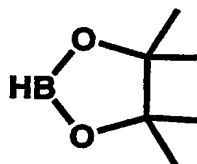
(式中、 $R^3$  は水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン  $C_{1-8}$  化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。) を意味する。) で表される芳香族複素環化合物と下記一般式 (I I I) または (I V)

【化 2 4】



(I I I)

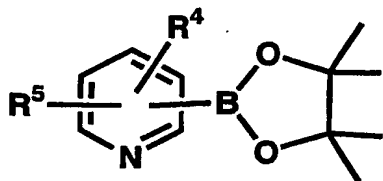
【化 2 5】



(I V)

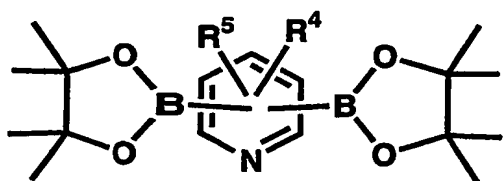
で表されるホウ素化合物を、イリジウム含有触媒及び配位子の存在下、反応させることを特徴とする下記一般式 (V I I I) または (I X)

【化 2 6】



(V I I I)

【化 27】



(IX)

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は前記と同様)で表されるヘテロアリール型ホウ素化合物の製造方法に関する。

【0009】

## 【発明の実施形態】

以下、本発明を詳しく説明する。本発明で原料として用いられる芳香族複素環化合物(I)または(VII)の具体例としてはフラン；2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-エチルフラン、3-イソプロピルフラン、2-イソプロピルフラン、2-ブチルフラン、3-ブチルフラン、2-イソブチルフラン、3-イソブチルフラン、3,4-ジメチルフラン、3-ブチル-4-メチルフラン、2,5-ジメチルフラン、3,4-ジイソプロピルフラン、2-イソプロピル-3-メチルフラン、3-ブチル-4-イソプロピルフラン、2-ブチル-5-イソプロピルフラン等のアルキルフラン類；3-メトキシフラン、2-エトキシフラン、3-ブトキシフラン、2-イソプロポキシフラン、2-メトキシフラン、3-エトキシフラン等のアルコキシフラン類；3-ニトロフラン、2-ニトロフラン等のニトロフラン類；3-シアノフラン、2-シアノフラン等のシアノフラン類；2-クロロフラン、3-クロロフラン、4-クロロフラン、2-ブロモフラン等のハロフラン類；3-トリフルオロメチルフラン、2-トリフルオロメチルフラン等のハロゲン化アルキルフラン類；3-カルバモイルフラン、2-ジメチルカルバモイルフラン、4-ジメチルカルバモイルフラン等のカルバモイルフラン類；3-アセチルフラン、2-アセチルフラン、3-ブタノイルフラン等のアシルフラン類；3-メトキシカルボニルフラン、2-メトキシカルボニルフラン、3-エトキシカルボニルフラン等のアルコキシカルボニルフラン類；2-



ーアミノフラン、3-アミノフラン、2-ジメチルアミノフラン、3-ジメチルアミノフラン等のN置換アミノフラン類；4-クロロ-3-ブチルフラン、4-メチル-2-クロロフラン等のアルキルハロフラン類；2-メトキシ-3-メチルフラン、2-メトキシ-4-メチルフラン、2-エトキシ-5-メチルフラン等のアルコキシアリルフラン類；3-クロロ-2-シアノフラン、3-クロロ-4-シアノフラン、3-クロロ-5-シアノフラン、4-クロロ-2-シアノフラン、4-クロロ-3-シアノフラン等のシアノ置換クロロフラン類；3-クロロ-2-ニトロフラン、3-クロロ-4-ニトロフラン、3-クロロ-5-ニトロフラン、4-クロロ-2-ニトロフラン、4-クロロ-3-ニトロフラン等のニトロ置換クロロフラン類；3-クロロ-4-アミノフラン、3-クロロ-5-ジメチルアミノフラン、4-クロロ-2-ジメチルアミノフラン、4-クロロ-3-ジメチルアミノフラン等のアミノクロロフラン類；3-クロロ-4-カルバモイルフラン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルフラン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルフラン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルフラン等のカルバモイルクロロフラン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルフラン、4-クロロ-3-トリフロロメチルフラン等のハロゲン化アルキルハロフラン類；ベンゾフラン；6-メチルベンゾフラン、4-メチルベンゾフラン、5-メチルベンゾフラン、4-イソプロピルベンゾフラン、2-イソプロピルベンゾフラン、6-イソプロピルベンゾフラン、3-イソブチルピルベンゾフラン、5,6-ジメチルベンゾフラン、4-ブチル-6-メチルベンゾフラン、2,5-ジメチルベンゾフラン、3,4-ジイソプロピルベンゾフラン、4-イソプロピル-5-メチルベンゾフラン、4-ブチル-6-イソプロピルベンゾフラン、2-ブチル-5-イソプロピルベンゾフラン等のアルキルベンゾフラン類；4-メトキシベンゾフラン、4-エトキシベンゾフラン、5-ブトキシベンゾフラン、6-イソプロポキシベンゾフラン、5-メトキシベンゾフラン、6-エトキシベンゾフラン、2-メトキシベンゾフラン等のアルコキシベンゾフラン類；4-ニトロベンゾフラン、5-ニトロベンゾフラン等のニトロベンゾフラン類；4-シアノベンゾフラン、5-シアノベンゾフラン等のシアノベンゾフラン類；4-クロロベンゾフラン、5-クロロベンゾフラン、6-クロロベンゾフラン、4-ブロ

モベンゾフラン等のハロベンゾフラン類；4-トリフルオロメチルベンゾフラン、5-トリフルオロメチルベンゾフラン等のハロゲン化アルキルベンゾフラン類；4-カルバモイルベンゾフラン、5-ジメチルカルバモイルベンゾフラン、6-ジメチルカルバモイルベンゾフラン等のカルバモイルベンゾフラン類；4-アセチルベンゾフラン、5-アセチルベンゾフラン、6-ブタノイルベンゾフラン等のアシルベンゾフラン類；4-メトキシカルボニルベンゾフラン、5-メトキシカルボニルベンゾフラン、6-エトキシカルボニルベンゾフラン等のアルコキシカルボニルベンゾフラン類；4-アミノベンゾフラン、5-アミノベンゾフラン、6-ジメチルアミノベンゾフラン、4-ジメチルアミノベンゾフラン等のN置換アミノベンゾフラン類；4-クロロ-5-ブチルベンゾフラン、4-メチル-6-クロロベンゾフラン等のアルキルハロベンゾフラン類；2-メトキシ-4-メチルベンゾフラン、2-メトキシ-5-メチルベンゾフラン、2-エトキシ-5-メチルベンゾフラン等のアルコキシアルキルベンゾフラン類；4-クロロ-6-シアノベンゾフラン等のハロシアノベンゾチオフェン類；チオフェン；3-メチルチオフェン、4-メチルチオフェン、5-メチルチオフェン、3-イソプロピルチオフェン、2-イソプロピルチオフェン、4-イソプロピルチオフェン、5-イソプロピルチオフェン、2-イソプロピルチオフェン、3-イソブチルチオフェン、3,4-ジメチルチオフェン、3-ブチル-4-メチルチオフェン、2,5-ジメチルチオフェン、3,4-ジイソプロピルチオフェン、2-イソプロピル-3-メチルチオフェン、3-ブチル-4-イソプロピルチオフェン、2-ブチル-5-イソプロピルチオフェン等のアルキルチオフェン類；3-メトキシチオフェン、2-エトキシチオフェン、3-ブトキシチオフェン、2-イソプロポキシチオフェン、2-メトキシチオフェン、3-エトキシチオフェン、2-メトキシチオフェン等のアルコキシチオフェン類；3-ニトロチオフェン、2-ニトロチオフェン等のニトロチオフェン類；3-シアノチオフェン、2-シアノチオフェン等のシアノチオフェン類；2-クロロチオフェン、3-クロロチオフェン、4-クロロチオフェン、2-ブロモチオフェン等のハロチオフェン類；3-トリフルオロメチルチオフェン、2-トリフルオロメチルチオフェン等のハロゲン化アルキルチオフェン類；3-カルバモイルチオフェン、2-ジメ

チルカルバモイルチオフエン、4-ジメチルカルバモイルチオフエン等のカルバモイルチオフエン類；3-アセチルチオフエン、1-アセチルチオフエン、3-ブタノイルチオフエン等のアシルチオフエン類；3-メトキシカルボニルチオフエン、2-メトキシカルボニルチオフエン、3-エトキシカルボニルチオフエン等のアルコキシカルボニルチオフエン類；2-アミノチオフエン、3-アミノチオフエン、2-ジメチルアミノチオフエン、3-ジメチルアミノチオフエン等のN置換アミノチオフエン類；4-クロロ-3-ブチルチオフエン、4-メチル-2-クロロチオフエン等のアルキルハロチオフエン類；2-メトキシ-3-メチルチオフエン、2-メトキシ-4-メチルチオフエン、2-エトキシ-5-メチルチオフエン等のアルコキシアルキルチオフエン類；3-クロロ-2-シアノチオフエン、3-クロロ-4-シアノチオフエン、3-クロロ-5-シアノチオフエン、4-クロロ-2-シアノチオフエン、4-クロロ-3-シアノチオフエン等のシアノクロロチオフエン類；3-クロロ-2-ニトロチオフエン、3-クロロ-4-ニトロチオフエン、3-クロロ-5-ニトロチオフエン、4-クロロ-2-ニトロチオフエン、4-クロロ-3-ニトロチオフエン等のニトロクロロチオフエン類；3-クロロ-4-アミノチオフエン、3-クロロ-5-ジメチルアミノチオフエン、4-クロロ-2-ジメチルアミノチオフエン、4-クロロ-3-ジメチルアミノチオフエン等のアミノクロロチオフエン類；3-クロロ-4-カルバモイルチオフエン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルチオフエン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルチオフエン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルチオフエン等のカルバモイルクロロチオフエン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルチオフエン、4-クロロ-3-トリフロロメチルチオフエン等のハロゲン化アルキルハロチオフエン類；ベンゾチオフエン、6-メチルベンゾチオフエン、4-メチルベンゾチオフエン、5-メチルベンゾチオフエン、4-イソプロピルベンゾチオフエン、2-イソプロピルベンゾチオフエン、6-イソプロピルベンゾチオフエン、3-イソブチルベンゾチオフエン、5,6-ジメチルベンゾチオフエン、4-ブチル-6-メチルベンゾチオフエン、2,5-ジメチルベンゾチオフエン、3,4-ジイソプロピルベンゾチオフエン、4-イソプロピル-5-メチルベンゾチオフエン、4-ブチル-6-イソプロピルベン

ゾチオフエン、2-ブチル-5-イソプロピルベンゾチオフエン等のアルキルベンゾチオフエン類；4-メトキシベンゾチオフエン、4-エトキシベンゾチオフエン、5-ブトキシベンゾチオフエン、6-イソプロポキシベンゾチオフエン、5-メトキシベンゾチオフエン、6-エトキシベンゾチオフエン、2-メトキシベンゾチオフエン等のアルコキシベンゾチオフエン類；4-ニトロベンゾチオフエン、5-ニトロベンゾチオフエン等のニトロベンゾチオフエン類；4-シアノベンゾチオフエン、5-シアノベンゾチオフエン等のシアノベンゾチオフエン類；4-クロロベンゾチオフエン、5-クロロベンゾチオフエン、6-クロロベンゾチオフエン、4-ブromoベンゾチオフエン等のハロベンゾチオフエン類；4-トリフルオロメチルベンゾチオフエン、5-トリフルオロメチルベンゾチオフエン等のハロゲン化アルキルベンゾチオフエン類；4-カルバモイルベンゾチオフエン、5-ジメチルカルバモイルベンゾチオフエン、6-ジメチルカルバモイルベンゾチオフエン等のカルバモイルベンゾチオフエン類；4-アセチルベンゾチオフエン、5-アセチルベンゾチオフエン、6-ブタノイルベンゾチオフエン等のアシルベンゾチオフエン類；4-メトキシカルボニルベンゾチオフエン、5-メトキシカルボニルベンゾチオフエン、6-エトキシカルボニルベンゾチオフエン等のアルコキシカルボニルベンゾチオフエン類；4-アミノベンゾチオフエン、5-アミノベンゾチオフエン、6-ジメチルアミノベンゾチオフエン、4-ジメチルアミノベンゾチオフエン等のN置換アミノベンゾチオフエン類；4-クロロ-5-ブチルベンゾチオフエン、4-メチル-6-クロロベンゾチオフエン等のアルキルハロベンゾチオフエン類；2-メトキシ-4-メチルベンゾチオフエン、2-メトキシ-5-メチルベンゾチオフエン、2-エトキシ-5-メチルベンゾチオフエン等のアルコキシアルキルベンゾチオフエン類；4-クロロ-6-シアノベンゾチオフエン等のハロシアノベンゾチオフエン類；ピロール、2-クロロピロール、3-クロロピロール、4-クロロピロール、2-ブromoピロール等のハロピロール類；3-メチルピロール、4-メチルピロール、5-メチルピロール、3-イソプロピルピロール、2-イソプロピルピロール、4-イソプロピルピロール、5-イソプロピルピロール、2-イソプロピルピロール、3-イソブチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3-ブチル-4-メチルピ

ロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジイソプロピルピロール、2-イソプロピル-3-メチルピロール、3-ブチル-4-イソプロピルピロール、2-ブチル-5-イソプロピルピロール等のアルキルピロール類；3-メトキシピロール、2-エトキシピロール、3-ブトキシピロール、2-イソプロポキシピロール、2-メトキシピロール、3-エトキシピロール、2-メトキシピロール等のアルコキシピロール類；2-クロロ-3-メトキシピロール、2-クロロ-4-メトキシピロール、2-クロロ-5-エトキシピロール、3-ニトロピロール、2-ニトロピロール等のニトロピロール類；3-シアノピロール、2-シアノピロール等のシアノピロール類；3-クロロピロール、2-クロロピロール、3-ブromoピロール、2-ブromoピロール等のハロゲン化ピロール類；3-トリフルオロメチルピロール、2-トリフルオロメチルピロール等のハロゲン化アルキルピロール類；3-カルバモイルピロール、2-ジメチルカルバモイルピロール、4-ジメチルカルバモイルピロール等のカルバモイルピロール類；3-アセチルピロール、-アセチルピロール、3-ブタノイルピロール等のアシルピロール類；3-メトキシカルボニルピロール、-メトキシカルボニルピロール、3-エトキシカルボニルピロール等のアルコキシカルボニルピロール類；2-アミノピロール、3-アミノピロール、2-ジメチルアミノピロール、3-ジメチルアミノピロール等のN置換アミノピロール類；4-クロロ-3-ブチルピロール、4-メチル-2-クロロピロール等のアルキルハロピロール類；2-メトキシ-3-メチルピロール、2-メトキシ-4-メチルピロール、2-エトキシ-5-メチルピロール等のアルコキシアルキルピロール類；3-クロロ-2-シアノピロール、3-クロロ-4-シアノピロール、3-クロロ-5-シアノピロール、4-クロロ-2-シアノピロール、4-クロロ-3-シアノピロール等のシアノ置換クロロピロール類；3-クロロ-2-ニトロピロール、3-クロロ-4-ニトロピロール、3-クロロ-5-ニトロピロール、4-クロロ-2-ニトロピロール、4-クロロ-3-ニトロピロール等のニトロ置換クロロピロール類；3-クロロ-4-アミノピロール、3-クロロ-5-ジメチルアミノピロール、4-クロロ-2-ジメチルアミノピロール、4-クロロ-3-ジメチルアミノピロール等のアミノクロロピロール類；3-クロロ-4-カルバモイルピロール、3-

クロロ-5-ジメチルカルバモイルピロール、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルピロール、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルピロール等のカルバモイルクロロピロール類；4-クロロ-2-トリフロロメチルピロール、4-クロロ-3-トリフロロメチルピロール等のハロゲン化アルキルハロピロール類；前記ピロール類のピロール環の窒素にメチル、エチル、ベンジル等のアルキル基、アセチル、ベンゾイル、ブタノイル等のアシル基、*t*-ブチルジメチルシリル、トリメチルシリル等の置換シリル基、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基等の置換基を有したN置換ピロール類；インドール、6-メチルインドール、4-メチルインドール、5-メチルインドール、4-イソプロピルインドール、2-イソプロピルインドール、6-イソプロピルインドール、3-イソブチルピルインドール、5,6-ジメチルインドール、4-ブチル-6-メチルインドール、2,5-ジメチルインドール、3,4-ジイソプロピルインドール、4-イソプロピル-5-メチルインドール、4-ブチル-6-イソプロピルインドール、2-ブチル-5-イソプロピルインドール等のアルキルインドール類；4-メトキシインドール、4-エトキシインドール、5-ブトキシインドール、6-イソプロポキシインドール、5-メトキシインドール、6-エトキシインドール、2-メトキシインドール等のアルコキシインドール類；4-ニトロインドール、5-ニトロインドール等のニトロインドール類；4-シアノインドール、5-シアノインドール等のシアノインドール類；4-クロロインドール、5-クロロインドール、6-クロロインドール、4-ブromoインドール等のハロインドール類；4-トリフルオロメチルインドール、5-トリフルオロメチルインドール等のハロゲン化アルキルインドール類；4-カルバモイルインドール、5-ジメチルカルバモイルインドール、6-ジメチルカルバモイルインドール等のカルバモイルインドール類；4-アセチルインドール、5-アセチルインドール、6-ブタノイルインドール等のアシルインドール類；4-メトキシカルボニルインドール、5-メトキシカルボニルインドール、6-エトキシカルボニルインドール等のアルコキシカルボニルインドール類；4-アミノインドール、5-アミノインドール、6-ジメチルアミノインドール、4-ジメチルアミノインドール等のN置換アミノインドール類；4-クロロ-5-ブチルイ

ンドール、4-メチル-6-クロロインドール等のアルキルハロインドール類；  
2-メトキシ-4-メチルインドール、2-メトキシ-5-メチルインドール、  
2-エトキシ-5-メチルインドール等のアルコキシアルキルインドール類；4-  
クロロ-6-シアノインドール等のハロシアノインドール類；前記インドール  
類のインドール環上窒素にメチル、エチル、ベンジル等のアルキル基、アセチル  
、ベンゾイル、ブタノイル等のアシル基、t-ブチルジメチルシリル、トリメチ  
ルシリル等の置換シリル基、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル等のア  
ルコキシカルボニル基等の置換基を有したN置換インドール類；ピリジン；2-  
メチルピリジン、3-メチルピリジン、2-エチルピリジン、3-イソプロピル  
ピリジン、2-イソプロピルピリジン、2-ブチルピリジン、3-ブチルピリジ  
ン、2-イソブチルピリジン、3-イソブチルピルピリジン、3,4-ジメチル  
ピリジン、3-ブチル-4-メチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、3,  
4-ジイソプロピルピリジン、2-イソプロピル-3-メチルピリジン、3-ブ  
チル-4-イソプロピルピリジン、2-ブチル-5-イソプロピルピリジン等の  
アルキルピリジン類；3-メトキシピリジン、2-エトキシピリジン、3-ブト  
キシピリジン、2-イソプロポキシピリジン、2-メトキシピリジン、3-エト  
キシピリジン等のアルコキシピリジン類；3-ニトロピリジン、2-ニトロピリ  
ジン等のニトロピリジン類；3-シアノピリジン、2-シアノピリジン等のシア  
ノピリジン類；2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン  
、2-ブロモピリジン等のハロピリジン類；3-トリフルオロメチルピリジン、  
2-トリフルオロメチルピリジン等のハロゲン化アルキルピリジン類；3-カル  
バモイルピリジン、2-ジメチルカルバモイルピリジン、4-ジメチルカルバモ  
イルピリジン等のカルバモイルピリジン類；3-アセチルピリジン、2-アセチ  
ルピリジン、3-ブタノイルピリジン等のアシルピリジン類；3-メトキシカル  
ボニルピリジン、2-メトキシカルボニルピリジン、3-エトキシカルボニルピ  
リジン等のアルコキシカルボニルピリジン類；2-アミノピリジン、3-アミノ  
ピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、3-ジメチルアミノピリジン等のN置  
換アミノピリジン類；4-クロロ-3-ブチルピリジン、4-メチル-2-クロ  
ロピリジン等のアルキルハロピリジン類；2-メトキシ-3-メチルピリジン、

2-メトキシ-4-メチルピリジン、2-エトキシ-5-メチルピリジン等のアルコキシアルキルピリジン類；3-クロロ-2-シアノピリジン、3-クロロ-4-シアノピリジン、3-クロロ-5-シアノピリジン、4-クロロ-2-シアノピリジン、4-クロロ-3-シアノピリジン等のシアノ置換クロロピリジン類；3-クロロ-2-ニトロピリジン、3-クロロ-4-ニトロピリジン、3-クロロ-5-ニトロピリジン、4-クロロ-2-ニトロピリジン、4-クロロ-3-ニトロピリジン等のニトロ置換クロロピリジン類；3-クロロ-4-アミノピリジン、3-クロロ-5-ジメチルアミノピリジン、4-クロロ-2-ジメチルアミノピリジン、4-クロロ-3-ジメチルアミノピリジン等のアミノクロロピリジン類；3-クロロ-4-カルバモイルピリジン、3-クロロ-5-ジメチルカルバモイルピリジン、4-クロロ-2-ジメチルカルバモイルピリジン、4-クロロ-3-ジメチルカルバモイルピリジン等のカルバモイルクロロピリジン類；4-クロロ-2-トリフロロメチルピリジン、4-クロロ-3-トリフロロメチルピリジン等のハロゲン化アルキルハロピリジン類；キノリン；6-メチルキノリン、4-メチルキノリン、5-メチルキノリン、4-イソプロピルキノリン、2-イソプロピルキノリン、6-イソプロピルキノリン、3-イソブチルキノリン、5,6-ジメチルキノリン、4-ブチル-6-メチルキノリン、2,5-ジメチルキノリン、3,4-ジイソプロピルキノリン、4-イソプロピル-5-メチルキノリン、4-ブチル-6-イソプロピルキノリン、2-ブチル-5-イソプロピルキノリン等のアルキルキノリン類；4-メトキシキノリン、4-エトキシキノリン、5-ブトキシキノリン、6-イソプロポキシキノリン、5-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、2-メトキシキノリン等のアルコキシキノリン類；4-ニトロキノリン、5-ニトロキノリン等のニトロキノリン類；4-シアノキノリン、5-シアノキノリン等のシアノキノリン類；4-クロロキノリン、5-クロロキノリン、6-クロロキノリン、4-ブロモキノリン等のハロキノリン類；4-トリフルオロメチルキノリン、5-トリフルオロメチルキノリン等のハロゲン化アルキルキノリン類；4-カルバモイルキノリン、5-ジメチルカルバモイルキノリン、6-ジメチルカルバモイルキノリン等のカルバモイルキノリン類；4-アセチルキノリン、5-アセチルキノリン、6-ブタノイル



キノリン等のアシルキノリン類；4-メトキシカルボニルキノリン、5-メトキシカルボニルキノリン、6-エトキシカルボニルキノリン等のアルコキシカルボニルキノリン類；4-アミノキノリン、5-アミノキノリン、6-ジメチルアミノキノリン、4-ジメチルアミノキノリン等のN置換アミノキノリン類；4-クロロ-5-ブチルキノリン、4-メチル-6-クロロキノリン等のアルキルハロキノリン類；2-メトキシ-4-メチルキノリン、2-メトキシ-5-メチルキノリン、2-エトキシ-5-メチルキノリン等のアルコキシアルキルキノリン類；4-クロロ-6-シアノキノリン等のハロシアノキノリン類等を挙げることができる。

## 【0010】

本発明に用いられるイリジウム含有触媒としてはイリジウム(Ir)を含有した化合物であれば何れでも良いが、好ましくはイリジウム含有触媒が下記一般式(X)

【化28】



(X)

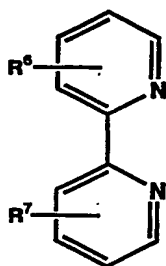
で表されるIrのカチオン部分とAのアニオン部分とBのアルケン部分から構成されている触媒である。さらに好ましくはAのアニオン部分は塩素原子、アルコキシ基、水酸基、置換基を有しても良いフェニルオキシ基であり、BはCOD(1,5-シクロオクタジエン)、COE(1-シクロオクテン)、インデン等のアルケン含有化合物であり、nは1または2である。具体的には、IrCl(COD)、IrCl(COE)<sub>2</sub>、Ir(OMe)(COD)、Ir(OH)(COD)、Ir(OPh)(COD)等が挙げられる。その使用量はビス(ピナコラート)ジボロンまたはピナコールボランに対し、1/100000モル～1モル、好ましくは1/10000モル～1/10モルである。

## 【0011】

本発明に用いられる配位子としてはイリジウム含有触媒に配位する能力を有する

ルイス塩基であれば特に限定されないが、好ましくは2座配位性のルイス塩基化合物であり、さらに好ましくは下記一般式(XI)で示される置換基を有して良いピピリジンの部分構造を有した化合物である。

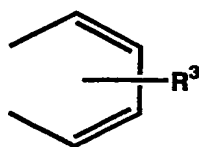
【化29】



(XI)

(式中、 $R^6$  及び  $R^7$  は同一または異なってもよい水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化  $C_{1-8}$  アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基あるいは、6位及び6' 位に置換された  $R^6$  及び  $R^7$  は下記一般式(II)を表す。)

【化30】



(II)

(式中、 $R^3$  は水素原子、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルキル基、直鎖または分岐状の  $C_{1-8}$  アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン  $C_{1-8}$  化アルキル基、ハロゲン原子、カルバモイル基、 $C_{1-8}$  アシル基、 $C_{1-8}$  アルコキシカルボニル基、置換基を有しても良いアミノ基である。) 具体的にはトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、テトラメチルエチレンジアミン、エチレンジアミン等のエチレンジアミン類、4,4' -ジ-*t*-ブチ

ルビピリジン、2,2'-ビピリジン、4,4'-ジメトキシビピリジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ビピリジン、4,4'-ジクロロビピリジン、4,4'-ジニトロビピリジン、2,2'-ビピリジン等のビピリジン類、1,10-フェナンスロリン等が挙げられる。その使用量はビス(ピナコラート)ジボロンまたはピナコールボランに対し、1/100000モル～1モル、好ましくは1/10000モル～1/10モルである。

#### 【0012】

本発明の反応は無溶媒で行うことも可能であるが、適宜、溶媒を使用することもできる。本発明に用いられる溶媒としては、反応に影響を与えなければ特に限定はなく、例えば、オクタン、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン等の炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン類；アセトン、エチルメチルケトン、ジメチルスルホキシド等のケトン・スルホキシド類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類；アセトニトリル等のニトリル類；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロチオフェン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、アニソール等のエーテル類；メタノール・エタノール・プロパノール・エチレングリコール・プロピレングリコール等のアルコール類、好ましくはオクタン、ペンタン、ヘプタン、ヘキサン等の炭化水素類などが挙げられる。反応は0℃～180℃、好ましくは30℃～150℃の温度範囲で行う。

#### 【0013】

前記芳香族複素環化合物(I)または(VII)と前記(III)または(IV)で表されるホウ素化合物の使用割合を適宜選択することによりモノホウ素化とジホウ素化を所望の生成割合に調節することが可能である。モノホウ素化とジホウ素化の生成比はホウ素化合物(III)または(IV)に対する芳香族複素環(I)または(VII)の割合で変化し、芳香族複素環(I)または(VII)を過剰に使用するほど、モノホウ素化が優先して起こる。通常、モノホウ素化を目的とした場合、ホウ素化合物(III)または(IV)に対し芳香族複素環(I)または(VII)を2倍モル～100倍モル好ましくは2倍モル～50倍モルである。また、ジホウ素化を目的とした場合はホウ素化合物(III)また

は (I V) に対し芳香族複素環 (I) または (V I I) を 1 / 1 0 0 倍モル～2 倍モル、好ましくは 1 / 1 0 倍モル～1. 5 倍モルである。

#### 【0 0 1 4】

反応時間は反応温度、触媒量等により異なるが通常 0. 2 ～ 1 2 0 時間であり、好ましくは 2 ～ 2 4 時間である。また、反応中に酸素による触媒の失活を防ぐ為に、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどである。また、反応圧力は特に制限されないが、通常大気圧で行われる。

#### 【0 0 1 5】

かくして、本発明の目的化合物である一般式 (V)、(V I)、(V I I I)、(I X) で表される芳香族複素環ホウ素化合物が得られるが、純度を向上させるために、飽和食塩水などの洗浄、濃縮、晶析、結晶化、蒸留などの通常の精製操作を行なうことができる。また、シリカゲル、アルミナなどで処理を施してもよい。

#### 【0 0 1 6】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定させるものではない。

#### 【0 0 1 7】

##### 実施例 1

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェンの合成

ビス (ピナコラート) ジボロン (1 mmol)、芳香族複素環化合物としてチオフェン (10 mmol)、触媒として IrCl(COD) (0.03mmol) 及び配位子として dtbpy (0.03mmol) およびオクタン 6 m l を混合し、80 °C で 1 6 時間加熱攪拌した。室温に冷却したのち、トルエンで希釈し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣を蒸留し、収率 7 5 % で 2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェンを得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.35 (s, 12 H), 7.20 (dd, 1 H,  $J = 3.7$  and 4.6 Hz), 7.64 (d, 1 H,  $J = 4.6$  Hz), 7.66 (d, 1 H,  $J = 3.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NM

R (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.75, 84.07, 128.21, 132.35, 137.14; MS m/e 43 (33), 110 (50), 111 (100), 124 (82), 195 (72), 210 ( $\text{M}^+$ , 96); exact mass calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BO}_2\text{S}$  210.0886, found 210.0881.

【 0 0 1 8 】

#### 実施例 2

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

配位子として dtbpy の代わりに bpy を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 6 0 % であった。

【 0 0 1 9 】

#### 実施例 3

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

触媒として  $\text{IrCl}(\text{COD})$  の代わりに  $\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})$  を用い 2 5  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 8 % であった。

【 0 0 2 0 】

#### 実施例 4

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

触媒として  $\text{IrCl}(\text{COD})$  の代わりに  $\text{Ir}(\text{OH})(\text{COD})$  を用い 2 5  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 6 % であった。

【 0 0 2 1 】

#### 実施例 5

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

触媒として  $\text{IrCl}(\text{COD})$  の代わりに  $\text{Ir}(\text{OPh})(\text{COD})$  を用い 2 5  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間反応させた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 2 % であった。

【 0 0 2 2 】

#### 実施例 6

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

ビス(ピナコラート)ジボロンの代わりにピナコールボラン 1. 0 mmol を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 7 5 % であった。

【 0 0 2 3 】

## 実施例 7

2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりに2-メチルチオフェンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 5 % であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.33 (s, 12 H), 2.53 (s, 3 H), 6.84 (d, 1 H,  $J = 3.4$  Hz), 7.45 (d, 1 H,  $J = 3.4$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  15.36, 24.72, 83.85, 126.98, 137.62, 147.52; MS  $m/e$  123 (31), 124 (76), 138 (85), 209 (49), 224 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BO}_2$  S 224.1042, found 224.1044.

【 0 0 2 4 】

## 実施例 8

(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フランの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにフランを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 0 % (2 位ホウ素化体 / 3 位ホウ素化 = 9 2 / 8) であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2-isomer) 1.35 (s, 12 H), 6.45 (dd, 1 H,  $J = 1.7$  and 3.4 Hz), 7.08 (d, 1 H,  $J = 3.4$  Hz), 7.66 (d, 1 H,  $J = 1.4$  Hz), (3-isomer) 1.32 (s, 12 H), 6.59 (dd, 1 H,  $J = 0.7$  and 1.7 Hz), 7.47 (t, 1 H,  $J = 1.5$  Hz), 7.78 (m, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2-isomer) 24.73, 84.20, 110.30, 123.19, 147.31, (3-isomer) not observed; MS  $m/e$  43 (33), 95 (28), 109 (31), 151 (100), 179 (29), 194 ( $\text{M}^+$ , 39); exact mass calcd for  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BO}_3$  194.1114, found 194.1122.

【 0 0 2 5 】

## 実施例 9

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピロールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにピロールを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 6 0 % であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.32 (s, 12 H), 6.30 (ddd, 1 H,  $J = 2.3$ ,

2.3, and 3.4 Hz), 6.85 (ddd, 1 H,  $J = 1.2, 2.2,$  and 3.4 Hz), 7.00 (ddd, 1 H,  $J = 1.2, 2.4,$  and 2.4 Hz), 8.79 (br s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.75, 83.56, 109.70, 119.99, 122.64; MS  $m/e$  107 (49), 178 (41), 193 ( $\text{M}^+$ , 100);

【 0 0 2 6 】

#### 実施例 1 0

(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにピリジンを 2 mmol 用い、反応を 100℃とし実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 60%であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (4-isomer), (3-isomer);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (4-isomer), (3-isomer); MS  $m/e$  105 (32), 106 (73), 119 (100), 190 (99), 205 ( $\text{M}^+$ , 90); exact mass calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BNO}_2$  205.1274, found 205.1265

【 0 0 2 7 】

#### 実施例 1 1

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾ[b]チオフェンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにベンゾチオフェンを 4 mmol 用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 85%であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.38 (s, 12 H), 7.35 (ddd, 1 H,  $J = 1.7, 7.3,$  and 8.8 Hz), 7.37 (ddd, 1 H,  $J = 1.8, 7.1,$  and 9.0 Hz), 7.85 (dd, 1 H,  $J = 2.2$  and 9.0 Hz), 7.89 (s, 1 H), 7.91 (dd, 1 H,  $J = 1.5$  and 9.0 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.80, 84.43, 122.51, 124.08, 124.36, 125.29, 134.48, 140.43, 143.71; MS  $m/e$  160 (80), 174 (87), 259 (25), 260 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BO}_2\text{S}$  260.1042, found 260.1038.

【 0 0 2 8 】

## 実施例 1 2

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゾ[b]フランの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにベンゾフランを 4 mm o 1 用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 7 % (2 位ホウ素化体 / 3 位ホウ素化 = 9 3 / 7) であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2-isomer) 1.39 (s, 12 H), 7.23 (t, 1 H,  $J = 7.4$  Hz), 7.34 (dt, 1 H,  $J = 1.2$  and 7.8 Hz), 7.40 (s, 1 H), 7.57 (d, 1 H,  $J = 8.5$  Hz), 7.63 (d, 1 H,  $J = 7.8$  Hz), (3-isomer) 1.37 (s, 12 H), 7.26 (ddd, 1 H,  $J = 1.8, 7.3$ , and 9.3 Hz), 7.29 (ddd, 1 H,  $J = 2.1, 7.3$ , and 9.5 Hz), 7.50 (dd, 1 H,  $J = 2.4$  and 6.6 Hz), 7.92 (dd, 1 H,  $J = 2.7$  and 6.3 Hz), 7.95 (s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2-isomer) 24.77, 84.68, 111.97, 119.53, 121.88, 122.71, 125.93, 127.48, 157.51, (3-isomer) not observed; MS m/e 144 (38), 158 (25), 201 (100), 244 ( $\text{M}^+$ , 72); exact mass calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{BO}_3$  244.1271, found 244.1274

【 0 0 2 9 】

## 実施例 1 3

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)インドールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにインドールを 4 mm o 1 用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 9 % であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.36 (s, 12 H), 7.09 (t, 1 H,  $J = 7.7$  Hz), 7.11 (s, 1 H), 7.23 (t, 1 H,  $J = 8.3$  Hz), 7.38 (d, 1 H,  $J = 8.3$  Hz), 7.67 (d, 1 H,  $J = 7.8$  Hz), 8.56 (br s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.81, 84.13, 111.24, 113.84, 119.77, 121.58, 123.61, 128.27, 138.20; MS m/e 143 (35), 186 (42), 242 (27), 243 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BNO}_2$  243.1431, found 243.1438.

【 0 0 3 0 】

## 実施例 1 4

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1-(トリイソプロピ



## ルシリル)インドールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにN-トリイソプロピルシリルインドールを4 mmol用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は81%であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.14 (d, 18 H,  $J = 7.6$  Hz), 1.37 (s, 12 H), 1.74 (qq, 3 H,  $J = 7.6$  and 7.6 Hz), 7.13 (ddd, 1 H,  $J = 1.8, 7.3$ , and 9.0 Hz), 7.16 (ddd, 1 H,  $J = 1.5, 7.1$ , and 8.5 Hz), 7.50 (dd, 1 H,  $J = 2.3$  and 6.5 Hz), 7.67 (s, 1 H), 8.06 (dd, 1 H,  $J = 2.8$  and 6.2 Hz,);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  12.73, 18.13, 24.96, 82.69, 113.71, 120.41, 121.48, 122.36, 135.13, 141.19, 141.84; MS  $m/e$  230 (28), 356 (27), 399 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{BNO}_2\text{Si}$  399.2764, found 399.2766.

【0031】

## 実施例15

1-メチル-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)インドールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにN-メチルインドールを4 mmol用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は64%であった。

【0032】

## 実施例16

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)キノリンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにキノリン用い100℃で反応した以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は81%であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.40 (s, 12 H), 7.57 (t, 1 H,  $J = 7.4$  Hz), 7.77 (t, 1 H,  $J = 7.7$  Hz), 7.86 (d, 1 H,  $J = 8.1$  Hz), 8.16 (d, 1 H,  $J = 8.1$  Hz), 8.66 (s, 1 H), 9.21 (s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.93, 84.35, 126.48, 127.58, 128.42, 129.37, 130.54, 144.28, 149.45, 154.81; MS  $m/e$  155 (89), 169 (54), 198 (37), 240 (83), 255 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BNO}_2$  255.1430, found 255.1427.

## 【0033】

## 実施例 17

2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェンの合成

ビス(ピナコラート)ジボロン(1.1 mmol)、チオフェン(1.0 mmol)、IrCl(COD)(0.03mmol)及びdtbpy(0.03mmol)およびオクタン6mlを混合し、80℃で16時間加熱攪拌した。室温に冷却したのち、トルエンで希釈し、飽和食塩水で洗浄した。有機層を減圧濃縮し、残渣を蒸留し、2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン 0.8mmolを得た。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.34 (s, 24 H), 7.67 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.74, 84.11, 137.66; MS m/e 43 (50), 59 (27), 237 (43), 250 (100), 321 (32), 336 ( $\text{M}^+$ , 55); exact mass calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}$  336.1738, found 336.1750.

## 【0034】

## 実施例 18

ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フ란の合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにフ란を用いた以外は実施例15と同様の操作を繰り返した。収率は70%(2,5位ジホウ素化体/2,4位ジホウ素化=88/12)であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2,5-isomer) 1.33 (s, 24 H), 7.06 (s, 2 H), (2,4-isomer)  $\delta$  1.30 (s, 24 H), 7.28 (s, 1 H), 7.96 (s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  (2,5-isomer) 24.74, 84.23, 123.30, (2,4-isomer) not observed; MS m/e 83 (27), 235 (29), 276 (47), 277 (100), 305 (30), 320 ( $\text{M}^+$ , 63); exact mass calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_5$  320.1966, found 320.1962

## 【0035】

## 実施例 19

2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピロールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりにピロールを用いた以外は実施例 1 5 と同様の操作を繰り返した。収率は 7 9 % であった。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.31 (s, 24 H), 6.83 (d, 2 H,  $J = 2.0$  Hz), 9.28 (br s, 1 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  24.73, 83.71, 120.35; MS  $m/e$  234 (29), 319 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{NO}_4$  319.2126, found 319.2123.

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例 2 0

2-メトキシ-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに 2-メトキシチオフエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 2 % であった。

## 【 0 0 3 7 】

## 実施例 2 1

2-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-5-(トリフルオロメチル)チオフエンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに 2-トリフルオロメチルチオフエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 8 2 % であった。

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 2 2

3-クロロ-2-メチル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフエンの合成

芳香族複素環化合物としてチオフエンの代わりに 3-クロロ-2-メチルチオフエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作を繰り返した。収率は 7 9 % であった。

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 2 3

3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1-(トリイソプロ

## ピルシリル)ピロールの合成

芳香族複素環化合物としてチオフェンの代わりにN-トリイソプロピルシリルピロールを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。収率は77%であった。:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  1.09 (d, 18 H,  $J = 7.6$  Hz), 1.32 (s, 12 H), 1.46 (qq, 3 H,  $J = 7.6$  and 7.6 Hz), 6.62 (dd, 1 H,  $J = 1.2$  and 2.4 Hz), 6.81 (br t, 1 H,  $J = 2.8$  Hz), 7.23 (br d, 1 H,  $J = 1.2$  Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  11.67, 17.81, 24.87, 82.71, 115.61, 124.96, 133.67; MS m/e 83 (35), 223 (51), 224 (70), 348 (30), 349 ( $\text{M}^+$ , 100); exact mass calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{O}_2\text{Si}$  349.2608, found 349.2605.

【0040】

## 【発明の効果】

本発明の製造法によれば芳香族複素環 (I) または (VII) と前記 (III) または (IV) で表されるホウ素化合物の使用割合を調整することによりモノホウ素化とジホウ素化を所望の割合で調節することが可能である。本発明は芳香族複素環化合物を一段階で且つ緩和な条件で収率良くモノおよびジホウ素化することが可能な、経済的で簡便かつ工業的に優れた方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 芳香族複素環化合物とホウ素化合物を一段階で且つ緩和な条件で反応させ、収率良くしかも原料の仕込み割合のみの変更で所望の割合で芳香族複素環モノホウ素化合物および芳香族複素環ジホウ素化合物を選択的に製造することが可能な、経済的で簡便かつ工業的に優れた方法を提供する。

【解決手段】 芳香族複素環化合物とボロン化合物であるビス（ピナコラート）ジボロンまたはピナコラートジボランを、イリジウム含有触媒とビピリジルなどの配位子の存在下に反応させることを特徴とするヘテロアリアル型モノまたはジホウ素化合物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

1. 変更年月日	1998年 4月23日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名	三菱レイヨン株式会社